

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



P/A10-1025

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 16 523 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 01 F 7/36

⑳ Aktenzeichen: P 41 16 523.3  
㉔ Anmeldetag: 21. 5. 91  
㉕ Offenlegungstag: 28. 11. 91

DE 41 16 523 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①  
23.05.90 DE 40 16 637.6 X

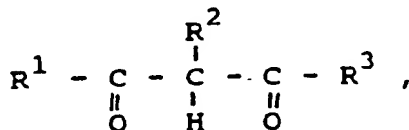
⑦① Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:  
Schmidt, Helmut; Naß, Rüdiger, 6600 Saarbrücken,  
DE; Sporn, Dieter, 8706 Höchberg, DE; Brehler,  
Klaus-Peter, 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch hydrolytische Kondensation von Aluminiumverbindungen. Man überführt hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel AlRR'R'', in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen oder Anionen bedeuten, vor der Hydrolyse mit  $\beta$ -Diketonen der Formel



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen oder Wasserstoff-Atome bedeuten, in Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen, man kondensiert die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen hydrolytisch und erhitzt diese auf Temperaturen von  $\geq 900^\circ\text{C}$ .

DE 41 16 523 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch hydrolytische Kondensation von Aluminiumverbindungen.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist das einzige thermodynamisch stabile Aluminiumoxid. Es ist eine sehr harte, temperaturbeständige, wasser- und säurestabile Substanz, die aufgrund ihrer vorteilhaften thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften vielfältige Einsatzmöglichkeiten bietet. So wird z. B.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Schleif- und Poliermittel oder zur Herstellung von keramischen Materialien, wie etwa von hochfeuerfesten Bauteilen und chemischen Geräten, verwendet. Die Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann z. B. durch Erhitzen von Aluminiumhydroxid oder von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  über die Bildung von metastabilen Aluminiumoxiden erfolgen. Dabei beginnt bei ungestörter Kristallisation bei Temperaturen ab etwa  $1150^\circ\text{C}$  die Kristallisation des thermodynamisch stabilen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bei vielen Anwendungsgebieten des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hängt jedoch dessen Eignung ganz entscheidend von der Korngröße und von der Korngrößenverteilung der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ab. Man ist deshalb bestrebt, Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu entwickeln, bei denen Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung entstehen und bei denen die Partikelgröße gezielt gesteuert und dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden kann.

In der DT 23 49 972 ist ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aluminiumoxidmonohydrat mit einer bimodalen Porengrößenverteilung beschrieben. Bei diesem Verfahren werden feste Aluminiumalkylate bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 10 mit Wasser unter Bildung einer wässrigen Aluminiumoxidaufschlämmung hydrolysiert, die anschließend mit einer wirksamen Menge eines organischen Lösungsmittels mit geringerer Oberflächenspannung als Wasser in Kontakt gebracht und getrocknet wird. Mit diesem Verfahren ist jedoch nur ein  $\alpha$ -Aluminiumoxidmonohydrat erhältlich, nicht jedoch wasserfreies  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ferner besteht bei dem nach diesem Verfahren hergestellten  $\alpha$ -Aluminiumoxidmonohydrat ein hoher Anteil seines kumulativen Porenvolumens aus kleinen Poren und ein hoher Anteil seines kumulativen Porenvolumens aus großen Poren. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist also nur das Porenvolumen des  $\alpha$ -Aluminiumoxidmonohydrates steuerbar, nicht jedoch dessen Korngröße oder dessen Korngrößenverteilung. Ganz unmöglich ist es, mit diesem Verfahren wasserfreies  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer steuerbaren Korngröße und einer gezielt einstellbaren Korngrößenverteilung herzustellen.

Aus der DE 24 24 104 B2 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösem Aluminiumoxid aus einer bis zu 32 Gew.-% enthaltenden wässrigen Aluminiumoxidaufschlämmung bekannt, wobei die wässrige Aluminiumoxidaufschlämmung durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten erhalten wird. Die wässrige Aluminiumoxidaufschlämmung wird mit einem organischen Lösungsmittel behandelt und mittels Dampf gestrippt, das Gemisch wird azeotrop getrocknet und in einer inerten Atmosphäre in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  calciniert. Auf diese Weise ist ein hochporöses Aluminiumoxid mit einer geringen Dichte und mit einer großen spezifischen Oberfläche herstellbar, nicht jedoch ein Aluminiumoxid mit gezielt einstellbarer Korngröße und enger Korngrößenverteilung. Ferner ist dieser Druckschrift nicht zu entnehmen, welche Modifikation das nach diesem Verfahren erhältliche Aluminiumoxid aufweist. Mit Hil-

fe dieses Verfahrens ist es also nicht möglich,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit gezielt einstellbarer Korngröße und enger Korngrößenverteilung herzustellen.

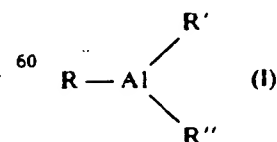
Aus der DE 24 57 592 B2 ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Aluminiumoxidhydrat durch Hydrolyse von organischen Aluminiumverbindungen unter Bildung von Polyaluminumoxanen bekannt. Dabei werden Alkylaluminiumverbindungen vor der Hydrolyse in Etherkomplexverbindungen übergeführt und diese teilweise hydrolysiert. Die so entstandenen Polyaluminumoxane werden dann in weiteren Verfahrensschritten vollständig zum Aluminiumoxidhydrat hydrolysiert. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist zwar pulverförmiges Aluminiumoxidhydrat erhältlich, welches leichter zu Formkörpern verbesserter mechanischer Festigkeit verarbeitet werden kann, mit Hilfe dieses Verfahrens ist es aber nicht möglich,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit gezielt einstellbarer Korngröße und enger Korngrößenverteilung herzustellen.

Aus der EP 00 34 889 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von porosem Aluminiumoxid bekannt, bei dem aus einer wässrigen Aluminiumoxid-Dispersion das Wasser unter Bedingungen entzogen wird, bei welchen der Partialdruck des Wassers konstant bei einem vorbestimmten Wert gehalten wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens sind zwar Aluminiumoxid-Partikel erhältlich, welche Aggregate oder Agglomerate primärer Partikel sind, und bei welchen die Porosität durch Mikroporen mit vorbestimmter Größenverteilung festgelegt ist, mit Hilfe dieses Verfahrens ist es aber nicht möglich,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit gezielt einstellbarer Korngröße und enger Korngrößenverteilung herzustellen.

Aus der EP 01 95 669 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von hydratisiertem Aluminiumoxid durch homogene Fällung aus einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung bekannt, wobei diese Fällung in Gegenwart eines kationischen Polyelektrolyten und in Gegenwart wenigstens einer Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen  $\text{OH}^-$ -Ionen freisetzt, durchgeführt wird. Das dabei erhältliche hydratisierte Aluminiumoxid besteht zwar im wesentlichen aus sphärischen Partikeln mit einer engen Partikelgrößenverteilung, es ist jedoch röntgenamorph. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es indes nicht möglich, wasserfreies  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit gezielt einstellbarer Korngröße und enger Korngrößenverteilung herzustellen.

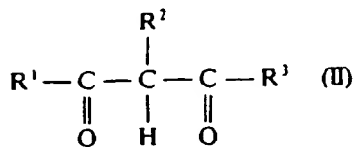
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren bereit zu stellen, mit dem es möglich ist,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung herzustellen, bei dem die Partikelgröße gezielt gesteuert werden kann und bei dem bei Bedarf auch Partikel mit Korngrößen im unteren nm-Bereich, d. h. zwischen 1 und 100 nm, erzeugt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen überführt, daß man die Komplexbildung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) mit  $\beta$ -Diketonen der allgemeinen Formel II



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

oder mit Mischungen dieser  $\beta$ -Diketone durchführt, daß man die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert, daß man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt, daß man aus dieser kolloidalen Lösung nach üblichen Verfahren das Lösungsmittel entfernt, und daß man den festen Rückstand zur Kristallisation auf Temperaturen von  $\geq 900^\circ\text{C}$  erhitzt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine enge Partikelgrößenverteilung besitzt, und daß man die Partikelgröße des resultierenden  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gezielt durch den Grad der Kondensation der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen steuern kann, wenn man die hydrolytische Kondensation in einer so großen Menge an Lösungsmittel durchführt, daß nach erfolgter Kondensation die Partikel nicht agglomerieren, sondern eine kolloidale Lösung bilden. Je geringer der Grad der Kondensation ist, desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß man den Grad der Kondensation durch das Ausmaß der Komplexbildung hydrolysierbarer Aluminiumverbindungen, d. h. durch die Menge eines zugegebenen Komplexbildners, sowie durch den Raumbedarf des Komplexbildners, d. h. durch seine sterische Beanspruchung, steuern kann, wenn unter den Reaktionsbedingungen während der hydrolytischen Kondensation die Bindungen Aluminium/Komplex hydrolytisch nicht gespalten werden. Je größer die Menge an zugegebenem Komplexbildner ist, desto geringer ist der Grad der Kondensation, d. h. desto früher wird die Kondensation gestoppt, und desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen. Je größer die Komplexbildner, d. h. je sterisch anspruchsvoller diese sind, desto früher wird die Kondensation gestoppt, und desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen.

Überraschenderweise wurden in den  $\beta$ -Diketonen der allgemeinen Formel II Komplexbildner gefunden, die in der oben genannten Weise die Kondensation der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen beeinflussen. Während der hydrolytischen Kondensation werden unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Bindungen Aluminium/Komplex hydrolytisch nicht gespalten, sodaß nach Beendigung der hydrolytischen Kondensation kondensierte Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen vorliegen.

Geeignete hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tripentylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und dergleichen, sowie Alkoxydialkylaluminiumverbindungen, wie Ethoxydiethylaluminium, Isopropoxydiethylaluminium, Isopropoxydipropylaluminium, Ethoxydibutylaluminium, Isopropoxydibutylaluminium, Butoxydibutylaluminium, Hexoxydioctylaluminium und dergleichen, sowie Dialkoxyalkylaluminiumverbindungen und Trialkoxyaluminiumverbindungen, wie Tri-s-butoxyaluminium, Tripropoxyaluminium und dergleichen, sowie Triacyloxyaluminiumverbindungen, wie Aluminiumacacat, Aluminiumpropionat und dergleichen, sowie Aluminiumsalze, wie  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und dergleichen, sowie Mischungen derselben.

Geeignete  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel II zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. Acetylaceton, Ester der Acetessigsäure oder der Malonsäure, sowie Mischungen der selben. Geeignete Estergruppen enthalten 1 bis 8 Kohlenstoffatome und sind z. B. Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppen. Besonders bevorzugt sind Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester oder Mischungen derselben.

Die zugegebene Menge an  $\beta$ -Diketonen zu den hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen kann in einem weiten Bereich variiert werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden molare Verhältnisse von  $\beta$ -Diketon zu hydrolysierbarer Aluminiumverbindung bevorzugt, die zwischen 0,2 : 1 und 2 : 1 liegen. Diese molaren Verhältnisse liefern nach stöchiometrischer Hydrolyse und anschließender Kondensation Partikelgrößen im Sol, die zwischen 2 und 15 nm liegen. Ganz besonders bevorzugt ist ein molares Verhältnis von 0,5 : 1.

Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind alle inerten Lösungsmittel, in denen die eingesetzten  $\beta$ -Diketone, die hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen, die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen und die kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Dies können polare, protische oder dipolar aprotische Lösungsmittel sein, wie z. B. Alkohole, Ketone, Ester oder Ether, oder Mischungen davon, oder unpolare Lösungsmittel, wie z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, oder Mischungen derselben. Die Wahl des geeigneten Lösungsmittels richtet sich nach den Anforderungen des jeweiligen Einzelfalles. Entscheidend ist, daß auch die Zwischenprodukte, d. h. die kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen kolloidal in Lösung bleiben, und es sich keine Suspension bildet.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch technische Lösungsmittel eingesetzt werden. Deren Wassergehalt bewirkt zwar ein Anhydrolysieren der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen, das Ausmaß dieser Hydrolyse ist aber nicht kritisch und beeinflusst die Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht.

Die Hydrolyse wird stöchiometrisch durchgeführt durch Zugabe einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse erforderlichen Wassermenge. Dadurch werden alle hydrolysierbaren Gruppen abgespalten. Werden z. B.  $\beta$ -Diketon und hydrolysierbare Aluminiumverbindung in einem molaren Verhältnis von 0,5 : 1 einge-

setzt, so sind für die Durchführung der vollständigen Hydrolyse pro Mol hydrolysierbarer Aluminiumverbindung mindestens 2,5 Mol Wasser erforderlich. Die Zugabe der erforderlichen Wassermenge kann direkt erfolgen oder aber durch Zugabe eines Lösungsmittel/Wasser-Gemisches.

Die Durchführung der hydrolytischen Kondensation der Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen kann ohne saure Katalyse oder unter saurer Katalyse erfolgen. Bevorzugt wird die hydrolytische Kondensation unter saurer Katalyse durchgeführt, da bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Kondensation zügiger durchgeführt werden kann. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die hydrolytische Kondensation unter saurer Katalyse durch Zugabe von Säuren mit  $pK_s$ -Werten  $\leq 6,5$  durchgeführt. Hierfür geeignete Säuren sind z. B. Salpeter-, Salz-, Perchlor- oder Schwefelsäure, oder Mischungen dieser Säuren. Das molare Verhältnis von zugesetzter Säure zu hydrolysierbarer Aluminiumverbindung kann in einem weiten Bereich variiert werden, bevorzugt werden Werte, die zwischen 0,01 : 1 und 2 : 1 liegen. Ganz besonders bevorzugte Verhältnisse liegen bei 0,1 : 1. Die Menge der zugegebenen Säure hat dabei keinen Einfluß auf die resultierende Partikelgröße, da diese nur durch den Komplexbildner bestimmt wird. Die Zugabe der Säure erfolgt zweckmäßigerweise, indem diese der für die Hydrolyse erforderlichen Wassermenge zugesetzt wird.

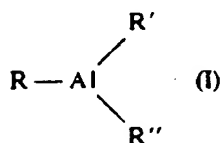
Die Herstellung der kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen erfolgt bevorzugt unter kontrollierten thermischen Bedingungen, z. B. bei Raumtemperatur. Es sind aber auch Temperaturen bis 70 oder 80°C möglich.

Aus der kolloidalen Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen wird zur Herstellung des  $\alpha$ - $Al_2O_3$  nach bekannten Verfahren das Lösungsmittel entternet, z. B. durch Abrotieren oder durch Trockensprühen des Sols. bei Temperaturen, die z. B. zwischen 100 und 200°C liegen. Anschließend wird der Rückstand, d. h. das getrocknete Gel, welches aus den kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen besteht, auf Temperaturen von über 900°C erhitzt. Dabei werden die kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen zersetzt und es bildet sich  $Al_2O_3$ . Dieses ist bis ca 900°C röntgenamorph. Die Kristallisation des  $\alpha$ - $Al_2O_3$  beginnt ab 900°C. Daneben liegt die metastabile  $\gamma$ -Phase vor. Bei Temperaturen von ca 1100°C ist die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Phase vollständig ausgebildet. Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren wird das getrocknete Gel mit einer Rate von 2 K/min erhitzt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden den kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel zugesetzt. Diese Maßnahme bewirkt eine Herabsetzung des thermisch aktivierten Wachstums der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel und eine Senkung der Kristallisationstemperatur zum  $\alpha$ - $Al_2O_3$  um ca. 200°C auf ca 900°C. Bei bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel mit Korngrößen  $\leq 500$  nm zugesetzt und/oder es werden  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , zugegeben.

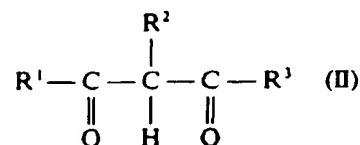
Geeignete Mittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Herstellung von  $\alpha$ - $Al_2O_3$  bestehen aus einer kolloidalen Lösung von kondensier-

ten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen, die erhalten worden ist, indem man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ - oder  $(SO_4^{2-})$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexierung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I)  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel II



in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

oder Mischungen dieser  $\beta$ -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, und indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten entweder die  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 0,5 : 1, und/oder sie enthalten als  $\beta$ -Diketon Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester.

Weitere Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel zur Senkung der Kristallisationstemperatur, wobei die  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel bevorzugt entweder Korngrößen von  $< 500$  nm aufweisen und/oder mengenmäßig einen Anteil von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , ausmachen.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten die hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) in Konzentrationen von 0,1 bis 2 mol/l, besonders bevorzugt von 0,6 mol/l.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte pulverförmige  $\alpha$ - $Al_2O_3$  kann auf vielfältige Art und Weise zu einer großen Anzahl von Produkten weiterverarbeitet werden. So kann es in üblicher, bekannter Weise, z. B. durch Extrudieren, Granulieren, Verfestigen und dergleichen zu Formkörpern geformt werden. Die hierbei erhaltenen Formkörper können gegebenenfalls

weiter calciniert und gesintert und anschließend auf bekannten Anwendungsgebieten als Katalysatoren, Träger, Adsorbentien, Sintermaterialien, Schleifmittel, Beschichtungsmaterialien, Füllstoffe und dergleichen verwendet werden. Aufgrund der engen Partikelgrößenverteilung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und aufgrund der Tatsache, daß die resultierende Partikelgröße des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezielt dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden kann, erhält man bei der Weiterverarbeitung Formkörper mit genau definierten und gezielt einstellbaren Oberflächeneigenschaften, wie z. B. einer gezielt einstellbaren Oberflächenporosität mit definierter Porengröße und enger Porengrößenverteilung.

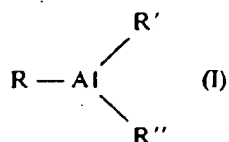
Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

#### Beispiel:

In 25 ml i-Propanol wurden 14,5 g (s-BuO) $_3$ Al gelöst. Dazu wurden 2,95 g Acetylaceton (molares Verhältnis 1 : 0,5) zutropft und die Mischung wurde 10 Minuten gerührt. Anschließend wurden 6,36 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 3,4 g konz.  $\text{HNO}_3$  in 30 ml i-Propanol gemischt, der Lösung mit dem komplexierten Aluminiumalkoholat zugegeben und 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Sol wies einen pH-Wert von 4 auf. Dann wurde durch Trocknen bei 110°C das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wurde mit einem gesteuerten Temperprogramm (2 K/min) auf 1100°C bis zur vollständigen Kristallisation des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgeheizt.

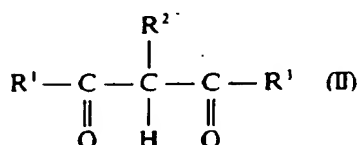
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch hydrolytische Kondensation von Aluminiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen überführt, daß man die Komplexbildung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) mit  $\beta$ -Diketonen der allgemeinen Formel II



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1

bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

oder mit Mischungen dieser  $\beta$ -Diketonen durchführt, daß man die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert, daß man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt, daß man aus dieser kolloidalen Lösung nach üblichen Verfahren das Lösungsmittel entfernt, und daß man den festen Rückstand zur Kristallisation auf Temperaturen von  $\geq 900^\circ\text{C}$  erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die  $\beta$ -Diketonen der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 0,5 : 1 einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als  $\beta$ -Diketon bevorzugt Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester einsetzt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrolytische Kondensation der Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen bevorzugt unter saurer Katalyse durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrolytische Kondensation bevorzugt unter Zugabe von Säuren, welche in wässrigen Systemen  $\text{pK}_s$ -Werte  $\leq 6,5$  aufweisen, durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure für die saure Katalyse in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,01 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 0,1 : 1 einsetzt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Senkung der Kristallisationstemperatur die kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln impft.

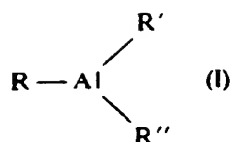
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Impfen bevorzugt  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit Korngrößen  $< 500 \text{ nm}$  verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Impfen bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zusetzt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen zur Kristallisation mit einer Rate von 2 K pro Minute erhitzt.

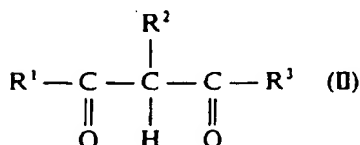
11.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , erhältlich nach einem Herstellungsverfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

12. Mittel zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gekennzeichnet durch eine kolloidale Lösung von kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen, welche erhalten worden ist, indem man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



5

in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Ionen bedeuten, vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexbildung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I)  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel II



20

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

25

oder Mischungen dieser  $\beta$ -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, und indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt.

13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es die  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt von 0,5 : 1 enthält.

40

14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es als  $\beta$ -Diketon Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester enthält.

45

15. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Senkung der Kristallisationstemperatur  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel enthält.

50

16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit Korngrößen < 500 nm enthält.

17. Mittel nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 2 Gew.-% an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enthält.

55

18. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an hydrolysierbarer Aluminiumverbindung (I) zwischen 0,1 und 2 mol/l, bevorzugt bei 0,6 mol/l, liegt.

60